

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07164591 A**

(43) Date of publication of application: **27.06.95**

(51) Int. Cl

B32B 9/00
B32B 27/18
B32B 27/30
B65D 65/40

(21) Application number: **06234947**

(22) Date of filing: **29.09.94**

(30) Priority: **30.09.93 JP 05245443**

(71) Applicant: **TOPPAN PRINTING CO LTD**

(72) Inventor:
MATSUO RYUKICHI
YOSHIHARA TOSHIAKI
MIYAMOTO TAKASHI
GAMOU MIKA

(54) **LAMINATED FILM OF GAS BARRIER PROPERTIES**

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a laminated film of gas barrier properties having flexibility, super gas barrier properties to oxygen, water vapor and the like, resistance to heat, resistance to humidity and water resistance, and easy to manufacture.

CONSTITUTION: A deposited layer 3 composed of an inorganic compound is formed as a first layer on a base 2 composed of a polymer resin composition, and a coating agent as an agent containing a water solution which contains a water-soluble polymer and also contains at least one kind of either of (a) metallic alcoxide or its hydrolyzate of one kind or more or (b) tin chloride, or the coating agent composed of water/alcohol mixed solution, is applied thereon, and heat dried film 4 of gas barrier properties is laminated thereon as a second layer to provide a film of superior gas barrier properties, of water resistance and of humidity resistance, which can be flexible enough for the deformation to a certain extent.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2790054号

(45) 発行日 平成10年(1998) 8月27日

(24) 登録日 平成10年(1998) 6月12日

(51) Int. Cl. ⁶
B32B 9/00
27/18
27/30 102
B65D 65/40

F I
B32B 9/00 A
27/18 Z
27/30 102
B65D 65/40 A

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-234947

(22) 出願日 平成 6 年(1994) 9 月29日

(65) 公開番号 特開平7-164591

(43) 公開日 平成 7 年(1995) 6 月27日

審査請求日 平成 8 年(1996) 4 月26日

(31) 優先権主張番号 特願平5-245443

(32) 優先日 平 5 (1993) 9 月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 松尾 龍吉

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版
印刷株式会社内

(72) 発明者 吉原 俊昭

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版
印刷株式会社内

(72) 発明者 宮本 隆司

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版
印刷株式会社内

(72) 発明者 蒲生 美香

東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号 凸版
印刷株式会社内

審査官 北村 弘樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリア性積層フィルムおよびこの積層フィルムを用いた包装材料

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子樹脂組成物からなる基材上に、無機化合物からなる蒸着層を第 1 層とし、水溶性高分子と、

(a) 1 種以上のアルコキシドまたは／およびその加水分解物または (b) 塩化錫の少なくともいずれか 1 つを含む水溶液、或いは水／アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバリア性被膜を第 2 層として積層してなることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

【請求項 2】 高分子樹脂組成物からなる基材上に、アンカーコート処理を行い、無機化合物からなる蒸着層を設けた請求項 1 記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 3】 水溶性高分子をポリビニルアルコールとした請求項 1、または請求項 2 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性積層フィルム。

2

【請求項 4】 アルコキシドは、テトラエトキシシラン又はトリイソプロポキシアルミニウム、またはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 5】 蒸着層を形成する無機化合物が酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素の 1 種からなる請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性積層フィルム。

【請求項 6】 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載のガスバリア性被膜面にヒートシール可能な熱可塑性樹脂を積層したことを特徴とする包装材料。

【請求項 7】 ガスバリア性被膜面に接着層を介してヒートシール可能な熱可塑性樹脂を積層したことを特徴とする請求項 6 に記載の包装材料。

【請求項 8】 ボイル、レトルト殺菌用食品の包装に用い

る請求項6、または請求項7のいずれか1項に記載の包装材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、食品、医薬品等の包装分野に用いられるガスバリア性積層フィルムおよびこの積層フィルムを用いた包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、食品、医薬品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質、とくに食品においては蛋白質や油脂等の酸化、変質を抑制し、さらに味、鮮度を保持するために、また無菌状態でのご取扱いが必要とされる医薬品においては有効成分の変質を抑制し、効能を維持するために、包装材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要がある、これら気体（ガス）を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。

【0003】そのため、従来からポリビニルアルコール（以下、PVAとする）、エチレンビニルアルコール共重合体（以下EVOHとする）、或いはポリ塩化ビニル樹脂（以下、PVCとする）など一般にガスバリア性が比較的高いと言われる高分子樹脂組成物からなるガスバリア性フィルム、またはこの高分子樹脂組成物をラミネート又はコーティングによりガスバリア性積層体として包装材料に用いた包装フィルムが一般的に使用されてきた。また、適当な高分子樹脂組成物（単独では、高いガスバリア性を有していない樹脂であっても）からなるフィルムにAlなどの金属又は金属化合物を蒸着した蒸着フィルム、例えば、一酸化珪素（SiO）などの珪素酸化物（SiO₂）薄膜、酸化マグネシウム（MgO）薄膜を透明性を有する高分子フィルムからなる基材上に蒸着などの形成手段により形成された蒸着フィルムであり、これらは高分子樹脂組成物からなるガスバリア材より優れたガスバリア特性を有しており、高温下での劣化も少なく、この包装材料に用いた包装フィルムが一般的に使用され始めている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上述のPVA、EVOH系の高分子樹脂組成物からなるフィルム、または、高分子樹脂組成物を用いてなるガスバリア性積層体は、温度依存性及び湿度依存性が大きい、高温又は高温下においてガスバリア性の低下が見られ、特に水蒸気バリア性がなく、包装の用途によっては煮沸処理やレトルト処理を行うとガスバリア性が著しく低下することがある。またPVC系の高分子樹脂組成物を用いてなるガスバリア性積層体は、湿度依存性は小さいが、酸素バリア性を1cm³/m²・day・atm以下とする高ガスバリア材（ハイガスバリア材）を実現することは、困難であるという問題がある。また被膜中に塩素を多量に含むため、焼却処理やリサイクリングなど廃棄

物処理の面で問題がある。

【0005】さらに上述の金属蒸着フィルムや一酸化珪素（SiO）などの珪素酸化物薄膜、酸化マグネシウム（MgO）薄膜を蒸着した蒸着フィルムは、ガスバリア層に用いられる無機化合物の薄膜が可撓性に欠けており、揉みや折り曲げに弱く、また基材との密着性が悪い、ため、取り扱いに注意を要し、とくに印刷、ラミネート、製袋など包装材料の後加工の際に、前記薄膜にクラックを発生しガスバリア性が著しく低下する問題がある。また、形成方法に真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ化学気相成長法などの真空プロセスを用いて形成するため、装置が高価であり、また形成工程において局部的に高温となり、基材に損傷を生じたり、低分子量部或いは可塑剤などの添加剤部などの分解、脱ガスなどを起因とする無機薄膜中に欠陥、ピンホール等を発生することがあり、包装材料の加工で高いガスバリア性を達成できないこと、コスト的に高価となるという問題を有している。

【0006】そのため、上記問題に対して、特開昭62-295931号公報に記載されるように、プラスチックフィルムからなる基材に直接金属アルコキシドの被膜を形成してなるガスバリア材が提案されている。このガスバリア材は、ある程度の可撓性を有するとともに、液相コーティング法による製造ができるため、コスト的にも安価とすることができる。

【0007】しかしながら、上記ガスバリア材は、プラスチックフィルム基材単体の場合に比べて、ガスバリア性が向上するが、十分なガスバリア性を有するとは言えないものであった。

【0008】さらに、特開平5-9317号公報に記載されるように、ガスバリア性の付与された樹脂成形品の製造方法として、プラスチックフィルム基材に酸化珪素（SiO₂）の蒸着薄膜を形成し、その蒸着薄膜上にSiO₂粒子と水溶性樹脂あるいは水性エマルジョンの混合溶液をコーティングした後、乾燥する方法が提案されている。この製造方法による樹脂成形品は、外部応力による変形の際に、SiO₂蒸着薄膜上にコーティングされたSiO₂粒子と樹脂との混合層がSiO₂蒸着薄膜に生じるマイクロクラックの広がりを抑え、クラック部位を保護することにより、ガスバリア性の低下を抑制することができるものである。しかしながら、この構成からなる樹脂成形品は、SiO₂蒸着薄膜に生じるマイクロクラックの広がりを抑え、ガスバリア性の低下を抑制する効果はあるが、その効果は単なる蒸着薄膜の保護層としての役割に過ぎない。上記構成の樹脂成形品のガスバリア性は蒸着層の上に形成されるコーティング層が単なるSiO₂粒子と樹脂の混合被膜であるため、基材に単に蒸着薄膜を形成した蒸着フィルムのガスバリア性を示す程度であり、より高いガスバリア性を得ることは不可能であった。

【0009】そこで、本発明は、可撓性を有するとともに酸素、水蒸気などに対するガスバリア性に優れ、耐熱性、耐湿性、耐水性を有し、かつ製造が容易なガスバリア性積層フィルムおよびこの積層フィルムを用いた包装材料を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、高分子樹脂組成物からなる基材上に、無機化合物からなる蒸着層を第1層とし、水溶性高分子と、(a) 1種以上のアルコキシドまたは／およびその加水分解物または (b) 塩化錫の少なくとも一方を含む水溶液、或いは水／アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバリア性被膜を第2層として積層してなることを特徴とするガスバリア性積層フィルムである。

【0011】請求項2記載の発明は、請求項1記載の発明に基づき、高分子樹脂組成物からなる基材上に、アンカーコート処理を行い、無機化合物からなる蒸着層を設けたガスバリア性積層フィルムである。

【0012】請求項3記載の発明は、請求項1または請求項2のいずれか1項に記載の発明に基づき、水溶性高分子をポリビニルアルコールとしたガスバリア性積層フィルムである。

【0013】請求項4記載の発明は、請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の発明に基づき、アルコキシドは、テトラエトキシシラン又はトリイソプロポキシアルミニウム、またはそれらの混合物であることを特徴とするガスバリア性積層フィルムである。請求項5記載の発明は、請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の発明に基づき、蒸着層を形成する無機化合物が酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化珪素の1種からなるガスバリア性積層フィルムである。請求項6記載の発明は請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のガスバリア性被膜面にヒートシール可能な熱可塑性樹脂を積層したことを特徴とする包装材料である。請求項7記載の発明は、請求項6に記載の発明に基づき、ガスバリア性被膜面に接着層を介してヒートシール可能な熱可塑性樹脂を積層したことを特徴とする包装材料である。請求項8記載の発明は、請求項6または請求項7のいずれか1項に記載の発明に基づき、ボイル、レトルト殺菌用食品の包装に用いた包装材料である。

【0014】

【作用】本発明によれば、高分子樹脂組成物からなる基材上に、無機化合物からなる蒸着層を第1層とし、水溶性高分子と、(a) 1種以上のアルコキシドまたは／およびその加水分解物または (b) 塩化錫の少なくとも一方を含む水溶液、或いは水／アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバリア性被膜を第2層として積層してなることにより、第2層が反応性に富む無機成分を含有し、水溶性高分子

との複合被膜がガスバリア性に優れることから第1層と第2層との界面に両層の反応層を生じるか、或いは第2層が第1層に生じるピンホール、クラック、粒界などの欠陥或いは微細孔を充填、補強することで、緻密構造が形成されるため、高いガスバリア性、耐水性、耐湿性を有するとともに、変形に耐えられる可撓性を有する。

【0015】

【実施例】本発明の一実施例を詳細に説明する。図1は本発明のガスバリア性積層体の構成を説明する概略図である。

【0016】図1において、1はガスバリア性積層体であり、2は基材であり、3は第1層である無機蒸着層であり、4は第2層であるガスバリア性被膜層である。基材2は、シート状またはフィルム状のものであって、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリアミド（ナイロンー6、ナイロンー66等）、ポリ塩化ビニル、ポリイミドなど、或いはこれら高分子の共重合体など通常包装材料として用いられるものが使用できる。基材は用途に応じて上記材料から適宜選択される。

【0017】この基材2に用いられる高分子樹脂材料に、例えば帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤など公知の添加剤を加えることができ、必要に応じて適宜添加される。

【0018】さらに基材2の表面をコロナ処理、アンカーコート処理等の表面改質を行い、被膜の密着性を向上させることも可能である。

【0019】第1層である無機蒸着層3は、珪素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、錫、マグネシウムなどの酸化物、窒化物、弗化物の単体、或いはそれらの複合物からなり、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマ気相成長法（CVD法）などの真空プロセスにより形成される。特に酸化アルミニウムは、無色透明であり、ボイル・レトルト耐性等の特性にも優れており、広範囲の用途に用いることができる。

【0020】無機蒸着層3の膜厚は、用途や第2層の膜厚によって異なるが、数十Åから5000Åの範囲が望ましいが、50Å以下では薄膜の連続性に問題があり、また3000Åを越えるとクラックが発生しやすく、可撓性が低下するため、好ましくは50～3000Åである。

【0021】第2層であるガスバリア性被膜層4は、水溶性高分子と、(a) 1種以上の金属等のアルコキシドまたは／及びその加水分解物又は (b) 塩化錫の少なくとも一方を含む水溶液、或いは水／アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤からなる。水溶性高分子と塩化錫を水系（水或いは水／アルコール混合）溶媒で溶解させた溶液、或いはこれに金属等のアルコキシドを直接、或いは予め加水分解させるなど処理を行ったものを

混合した溶液を基材2上の無機薄膜層3にコーティング、加熱乾燥し、形成したものである。コーティング剤に含まれる各成分について以下に詳述する。

【0022】本発明でコーティング剤に用いられる水溶性高分子はポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる、とくにポリビニルアルコール（以下、PVAとする）を本発明のガスバリア性積層体のコーティング剤に用いた場合にガスバリア性が最も優れる。ここでいうPVAは、一般にポリ酢酸ビニルをけん化して得られるもので、酢酸基が数十%残存している、いわゆる部分けん化PVAから酢酸基が数%しか残存していない完全けん化PVAまでを含み、とくに限定されるものではない。

【0023】また塩化錫は塩化第一錫（ SnCl_2 ）、塩化第二錫（ SnCl_4 ）、或いはそれらの混合物であってもよく、無水物でも水和物でも用いることができる。

【0024】さらにアルコキシドは金属等のアルコキシドである、テトラエトキシシラン〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕、トリイソプロポキシアルミニウム〔 $\text{Al}(\text{O}-2'-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 〕などの一般式、
 $\text{M}(\text{OR})_n$

（ $\text{M}:\text{Si}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}$ 等の金属等、 $\text{R}:\text{CH}_3$ 、 C_2H_5 等のアルキル基）で表せるものである。なかでもテトラエトキシシラン、トリイソプロポキシアルミニウムが加水分解後、水系の溶媒中において比較的安定であるので好ましい。

【0025】上述した各成分を単独またはいくつかを組み合わせることでコーティング剤に加えることができ、さらにコーティング剤のバリア性を損なわない範囲で、イソシアネート化合物、シランカップリング剤、或いは分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤など公知の添加剤を加えることができる。

【0026】例えばコーティング剤に加えられるイソシアネート化合物は、その分子中に2個以上のイソシアネート基（ NCO 基）を有するものであり、例えばトリレンジイソシアネート（以下、TDIとする）、トリフェニルメタントリイソシアネート（以下、TTIとする）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（以下、TMXDIとする）などのモノマー類と、これらの重合体、誘導体などがある。

【0027】コーティング剤の塗布方法には、通常用いられる、ディッピング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法など従来公知の手段が用いられる。被膜の厚さはコーティング剤の種類によって異なるが、乾燥後の厚さが約0.01~100 μm の範囲であればよいが、50 μm 以上では、膜にクラックが生じやすくなるため、0.01~50 μm とすることが望ましい。

【0028】なお、詳細は不明なところが多いが、この第1層としての無機蒸着層3と第2層としての上記コーティング剤からなる被膜との間に、何らかの反応層が形成されるか、或いは第2層が第1層に生じるピンホール、クラック、粒界などの欠陥或いは微細孔を充填、補強することで、緻密構造が形成され、これがガスバリア性の向上と第1層である蒸着薄膜層の保護層としての役割を果たす。またコーティング剤の組成が、金属等のアルコキシド或いは塩化錫からなる無機成分とPVA等の水溶性高分子を主剤とするものであることから、ガスバリア性の向上が図れるものである。すなわち金属等のアルコキシド或いは塩化錫からなる無機成分は溶液中で加水分解、重縮合反応して鎖状或いは三次元樹枝状のポリマーを形成し、乾燥加熱にともなう溶媒の蒸発によってさらに重合が進行する、反応性に富む無機成分であり、水溶性高分子とは分子レベルの複合体を形成していると考えられる。したがって、特定の粒子径からなるシリカ（ SiO_2 ）などの微粒子や珪酸ソーダ（水ガラス）から得られるシリカゾル（コロイダルシリカ）など単に微粒子を分散したものとは異なるものである。

【0029】さらに本発明のガスバリア性積層フィルム上には、必要に応じてヒートシール可能な熱可塑性樹脂層、印刷層をガスバリア性被膜層上または基材2上に積層することで包装材料とする事ができ、また複数の樹脂を接着層を介して積層して包装材料とするすることも可能である。

【0030】本発明のガスバリア性積層フィルムおよびこの積層フィルムを用いた包装材料を具体的な実施例を挙げて説明する。

【0031】〔実施例1〕

厚さ12 μm のポリエチレンテレフタレート（以下、PETとする）を基材とし、その上面に SiO （酸化珪素）を蒸着源とし、電子線加熱方式による真空蒸着法により、膜厚400 \AA の薄膜層を形成し、さらに下記組成を組み合わせ、所定の割合に混合してなるコーティング剤をバーコーターにより塗布し乾燥機で120℃、1分間乾燥させ、膜厚約0.3 μm の被膜を形成しガスバリア性積層フィルムを得た。

【0032】（コーティング剤の成分）

（A）テトラエトキシシラン〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕、以下、TEOSとする〕10.4gに塩酸（0.1N）89.6gを加え、30分間攪拌し加水分解させた固形分3wt%（ SiO_2 換算）の加水分解溶液。

（B）トリイソプロポキシアルミニウム〔 $\text{Al}(\text{O}-2'-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 〕、以下、TPAとする〕6.0gを80℃の熱水90g中で溶解した後、塩酸（5N）4gを添加し解膠させた固形分3wt%（ Al_2O_3 換算）の加水分解溶液

（C）塩化第一錫（無水物）の3wt%の水／エタノール溶液（水：エタノール重量比で50：50）

(D) 塩化第二錫（無水物）の3wt%の水溶液

(E) ポリビニルアルコールの3.0wt%水/イソプロピルアルコール溶液（水：イソプロピルアルコール重量比で90：10）

(F) ポリビニルピロリドンの3wt%の水/エタノール溶液（水：エタノール重量比で50：50）

(G) 水性グラビアインキ（アクリル系） 水性ビヒクルのみ使用。アクリル樹脂固形分10wt%水/エタノール

実施例 No. 1 (A) / (E)

実施例 No. 2 (A) / (B) / (F)

実施例 No. 3 (C) / (E)

実施例 No. 4 (A) / (C) / (E)

実施例 No. 5 (A) / (D) / (E)

比較例 No. 6 コーティング無し

比較例 No. 7 (E)

比較例 No. 8 (F)

比較例 No. 9 (G)

比較例 No. 10 (H) / (E)

比較例 No. 11 (I) / (E)

【0034】得られたガスバリア性積層フィルムを40℃-90%RHの恒温恒湿下で4週間保存し、その前後のガスバリア性を酸素透過度及び水蒸気透過度の測定により評価した。酸素バリア性を25℃-100%RH雰囲気下で酸素透過度測定装置（モダンコントロール社製 MOCON OXTRAN 10/40A）を用いて測定し、水蒸気バリア性を40℃-90RH雰囲気下で水蒸気透過度測定装置（モダンコントロール社製 PERMATRAN W6）を用いて測定し、その結果を表

ール溶液（水：エタノール重量比50：50）

(H) シリカ微粒子（平均粒径0.1μm）の3.0wt%水分散液

(I) シリカゾル（日産化学工業社製 商品名：スノーテックス）を水で希釈した3.0wt%シリカゾル溶液

【0033】（コーティング剤の組成）

配合比（wt%）60/40

配合比（wt%）50/10/40

配合比（wt%）60/40

配合比（wt%）40/30/30

配合比（wt%）40/30/30

配合比（wt%）

配合比（wt%）100

配合比（wt%）100

配合比（wt%）100

配合比（wt%）60/40

配合比（wt%）60/40

20 1に示す。なお比較例としてコーティングなしの蒸着膜のみのフィルムと水溶性高分子のみの被膜及び水性インキのみの被膜からなる積層フィルム、金属アルコキシドの代わりにシリカ微粒子、或いはシリカゾルを用いた水溶性樹脂との混合被膜からなる積層フィルムを作製し同様に測定評価した。

【0035】

【表1】

実施例No	コーティング剤 配合比 (wt%)	酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)		水蒸気透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)	
		保存前	保存後	保存前	保存後
実施例No.1	A/E 60/40	0.3	0.5	0.3	0.6
実施例No.2	A/B/F 50/10/40	1.0	1.5	1.5	1.8
実施例No.3	C/E 60/40	0.3	0.6	0.4	0.8
実施例No.4	A/C/E 40/30/30	0.2	0.3	0.1	0.2
実施例No.5	A/D/E 40/30/30	0.3	0.6	0.2	0.4
比較例No.6	コーティングなし	2.3	2.3	1.8	1.8
比較例No.7	E 100	1.4	2.4	1.5	1.7
比較例No.8	F 100	1.7	2.1	1.5	1.9
比較例No.9	G 100	1.6	2.0	1.2	1.7
比較例No.10	H/E 60/40	1.8	2.3	1.6	1.7
比較例No.11	I/E 60/40	1.7	2.4	1.4	1.8

【0036】これらから蒸着フィルムにコーティング剤を塗布したもの（No. 1～5）は酸素バリア性及び水蒸気バリア性はともに、コーティング無しのNo. 6に比べ高く、高ガスバリア性を示した。比較例の水溶性高分子（No. 7、8）及び水性インキ（No. 9）はガスバリア性が若干向上するが、高湿下保存後にガスバリア性の低下が認められた。さらにシリカ微粒子、或いはシリカゾルを用いた水溶性樹脂との混合被膜（No. 10、11）はコーティング無しのNo. 6と比べてガスバリア性の向上はほとんど見られず、本発明のガスバリア性積層フィルムのアルコキシドを用いた場合に比べ劣っており、明らかに構成による相違を示している。

【0037】〔実施例2〕

実施例1のNo. 1、No. 4、No. 6、No. 9の積層フィルムのコーティング面を接着面としてポリオールイソシアネート系接着剤にて未延伸ポリプロピレン（CPP、30 μm ）フィルムと接着しラミネートフィルムを作製しガスバリア性積層フィルムを得た。酸素透過度及び水蒸気透過度の測定と接着強度の測定を行い評価した。接着強度の測定は、15mm幅、T字剥離、300mm/minの条件で行った。その結果を表2に示す。なお比較例として、蒸着膜を施されていないPETフィルムにコーティングし膜厚0.3 μm の被膜を形成した積層フィルムについても同様に測定評価した。

【0038】

【表2】

実施例No.	コーティング剤	基材	酸素透過度	水蒸気透過度	接着強度(g)
比較例No.12	NO. 1	PET	0.5	12	120
実施例No.13		蒸着	0.2	0.2	355
比較例No.14	NO. 4	PET	0.3	10.5	185
実施例No.15		蒸着	0.1	0.1	340
比較例No.16	無し	蒸着	1.8	1.6	350
比較例No.17	NO. 9	PET	120	12	50
比較例No.18		蒸着	1.5	1.5	180

【0039】これによれば、本発明の包装材料は高い酸素バリア性、水蒸気バリア性を有するのに対して、基材に直接本発明の第2層に用いたコーティング剤からなる被膜を形成した包装材料は、酸素バリア性に優れるものの水蒸気バリア性が低い。基材に蒸着膜を設けること
20
で、各々単体では得られない高い酸素バリア性及び水蒸気バリア性を得ることができた。また接着強度は蒸着膜無しのフィルムに比べ、著しく向上した。

【0040】〔実施例3〕

実施例2のNo. 13、No. 16、No. 18にCPPをラミネートした積層フィルムを引張試験機を用いて所定伸率引張り試験を行った後、酸素透過度、水蒸気透過度の測定及び可撓性の評価を行った。その結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

伸度 (%)	酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)			水蒸気透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)		
	NO. 13	NO. 16	NO. 18	NO. 13	NO. 16	NO. 18
0	0.2	1.8	1.5	0.2	1.6	1.5
2.5	0.2	5.9	2.5	0.3	4.0	1.7
5.0	0.4	34	22	0.5	10	8.0
7.5	0.7	110	85	1.0	12	12
10.0	1.0	125	125	1.4	12	12
20.0	3.5	125	125	5.0	14	13

【0042】比較例の蒸着膜のみのフィルム（No. 16）は数%の伸びで引張りによる変形に耐えられず膜にクラックを生じ、ガスバリア性が著しく低下したが、
40
本発明のガスバリア性積層フィルム（No. 13）は10%程度まではほとんど劣化が認められず、その後の引張りによる変形によってもその劣化は少なく、比較例の蒸着膜単体の積層フィルムに比べてかなりの可撓性を有している。さらに比較例の水性グラビアインキの積層フィルム（No. 18）も数%の伸びで引張りによる変形が始まり、多少の劣化の抑制が認められるもののその効果は僅かである。

【0043】〔実施例4〕

PETフィルム（12 μm ）を基材として、その片面に Al_2O_3 、 SnO_2 、 MgO をそれぞれ蒸着源として電子線加熱方式により真空蒸着法により、膜厚400Åの薄膜層を形成し、さらにこの薄膜層上に実施例1のNo. 4のコーティング剤を用いて、実施例1と同様に被膜を形成し、酸素透過度及び水蒸気透過度の測定評価を行った。なお比較例として前記薄膜層を形成したのみでコーティング無しのもを同様に測定評価した。その結果を表4に示す。

【0044】

【表4】

実施例No	蒸着源	コーティング剤	酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)	水蒸気透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)
比較例No19	Al_2O_3	なし	2. 8	1. 2
実施例No20		あり	0. 3	0. 2
比較例No21	SnO_2	なし	1. 5	1. 5
実施例No22		あり	0. 5	0. 5
比較例No23	MgO	なし	2. 6	1. 0
実施例No24		あり	0. 6	0. 3

【0045】この結果から、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 MgO からなる蒸着薄膜層上に形成されるコーティング剤を用いた被膜（コーティング）によるガスバリア性の著しい向上を示すことから、本発明の構成からなるガスバリア性積層フィルムの被膜による効果は明らかである。

【0046】〔実施例5〕

PETフィルム（ $12\mu\text{m}$ ）を基材として、実施例1および4と同様に、その片面に SiO_2 、 Al_2O_3 を蒸着源として電子線加熱方式により真空蒸着法により、膜厚 400\AA の薄膜層を形成し、この薄膜層上に実施例1のNo. 4のコーティング剤を用いて、実施例1と同様に

被膜を形成した。さらにポリオールイソシアネート系接着剤による接着層を介してCCPフィルム（ $60\mu\text{m}$ ）を接着しラミネートした包装材料を得た。この包装材料を用いて、 $200\text{mm} \times 150\text{mm}$ のパウチを作製し、内容物として水 200cc を封入した。これをレトルト処理（ $120^\circ\text{C}-20\text{min}$ ）し、処理前後の酸素透過度の測定及びラミネート強度の評価を行った。なお比較例として薄膜層の形成のみでコーティング無しのもを同様に測定評価した。その結果を表5に示す。

【0047】

【表5】

実施例No	蒸着源	コーティング剤 NO. 4	酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$)		接着強度(g)	
			*処理前	*処理後	*処理前	*処理後
比較例No25	SiO_2	なし	1. 7	10. 5	770	150
実施例No26		あり	0. 5	0. 9	850	320
比較例No27	Al_2O_3	なし	1. 4	4. 3	750	450
実施例No28		あり	0. 3	0. 7	820	650

*はレトルト処理（ $120^\circ\text{C}-20\text{min}$ ）を示す

【0048】この結果から、蒸着薄膜層上にコーティング剤を用いた被膜を形成した本発明のガスバリア性積層フィルムを用いた包装材料は、レトルト処理によるガスバリア性の低下及び接着強度の劣化が抑制される。

【0049】

【発明の効果】以上述べたように本発明のガスバリア性積層フィルムおよびこの積層フィルムを用いた包装材料は、高分子樹脂組成物からなる基材上に、無機化合物からなる蒸着層を第1層とし、水溶性高分子と、（a）1種以上のアルコキシドまたは／およびその加水分解物または（b）塩化錫のいずれか1つを含む水溶液、或いは水／アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなるガスバリア性被膜を第2層と

して積層してなることにより、高いガスバリア性を有し、かつ可撓性、ラミネート強度、耐水性、耐湿性が優れたものである。またガスバリア性積層フィルムを用いた包装材料はボイル・レトルト耐性に優れ、さらに他の樹脂と積層しても、その強度は十分実用に耐えるものである。すなわち高温・高湿度雰囲気下においてもガスバリア性を損なうことなく、食品や医薬品など内容物を劣化させることなく長期保存を可能とするものである。また包装材料として印刷やラミネート、製袋など後加工においてもガスバリア性を損なうことがないとする効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガスバリア性積層フィルムの構成を説

17

18

明する概略図である。

【符号の説明】

1 ガスバリア性積層フィルム

2

基材

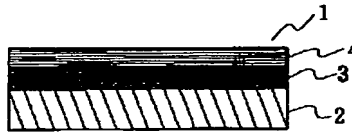
3

無機蒸着層

4

ガスバリア性被膜層

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭62-295931 (J P , A)

特開 平 1 -184127 (J P , A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁸, D B 名)

B32B 1/00 - 35/00

C08J 7/04 - 7/06